

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

EPO 4 / 10792

REC'D	18 OCT 2004
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 53 555.1

Anmeldetag: 14. November 2003

Anmelder/Inhaber: Carl Freudenberg KG, 69469 Weinheim/DE

Bezeichnung: Teilchenverbund, Verfahren zu deren
Herstellung und deren Verwendung

IPC: C 09 C, C 08 K, C 08 L

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 20. September 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wallner

5 16. Oktober 2003

Ack/sta

Anmelderin: Carl Freudenberg KG, 69469 Weinheim

10

Teilchenverbund, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

Beschreibung

15

Die vorliegende Erfindung betrifft auf ausgewählten Trägerteilchen aufgebrauchte ultrafeine Partikel, ein Verfahren zur Herstellung der Teilchenverbunde Materialien sowie deren Verwendung als Füllstoffe für Polymere oder als Katalysatoren für vernetzbare Polymere sowie als Stabilisatoren in Polymeren.

20

Beim Einsatz von ultrafeinen Partikeln in Polymeren, insbesondere in Elastomeren oder Thermoplasten, oder in Schmierfetten ist die optimale Verteilung der Partikel sehr wichtig, um deren Potential möglichst gut ausnutzen zu können. Durch den Eintrag von mechanischer Energie lässt sich dieses Ziel nur in Ausnahmefällen realisieren.

25

Aus dem Bereich der heterogenen Katalyse sind Verfahren zur Herstellung ultrafeiner Partikel auf keramischen und kohlenstoff-basierten Trägern bekannt. Wie z.B. bei C. Prado-Burguete et al. in Journal of Catalysis 128 (1991) 397-404 beschrieben, können durch Imprägnierung von Rußen mit Hexachloroplatinsäure und anschließende Oxidation mit Sauerstoff und Reduktion mit Wasserstoff je nach gewählten Präparations- und Reaktionsbedingungen ultrafeine Platinpartikel mit 1-10 nm Durchmesser erhalten werden. Eine etwaige vorherige Aktivierung der Träger findet hier in der Regel unter einer bestimmten Gasatmosphäre bei erhöhten Temperaturen statt.

30

35

5

In der US-A-6,146,454 wird ein Verfahren zur Herstellung gefällter Kieselsäuren beschrieben, die sich als Füllstoffe in Elastomeren einsetzen lassen. Die gefällten Kieselsäuren weisen einen Zinkgehalt von 1 bis 5 Gew. % auf, liegen in kugelförmiger Gestalt vor und sind durch eine Reihe weiterer physikalischer Parameter gekennzeichnet. Als Trägermaterialien werden kugelförmige Kieselgele mit mittleren Durchmessern von mehr als 80 µm verwendet. In dem Patent finden sich keine näheren Angaben über den Ort, an dem das Zink sich in diesen Teilchen befindet.

10

15

Die EP-A-475,046 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von aus Zinkoxid und Kieselsäure bestehenden Granulaten, die durch Fällung von Zinkoxid und Kieselsäure erhalten werden. Die Granulate lassen sich gut in Kautschukmischungen dispergieren.

20

Aus der DE-A-25 44 218 ist ein Verfahren zur Herstellung von zinkoxidhaltigen Füllstoffen bekannt.

25

Ausgehend von diesem Stand der Technik liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, einen Füllstoff für Polymere bereitzustellen, der bei vergleichbaren Eigenschaften einen deutlich reduzierten Gehalt an aktivem Material, insbesondere einen reduzierten Schwermetallgehalt aufweist.

30

Eine weitere Aufgabe bestand in der Bereitstellung eines Füllstoffes, mit dem das Alterungsverhalten von Polymeren, insbesondere von Elastomeren, drastisch verbessert ist und mit dem ein mechanisches Wertebild erzielt werden kann, das auch mit deutlich erhöhtem Füllgrad klassischer Additive nicht erreicht wird.

35

Noch eine weitere Aufgabe bestand in der Bereitstellung eines geträgerten Katalysators für chemische Reaktionen, dessen Aktivität mit bekannten geträgerten Katalysatoren deutlich erhöht ist.

5

Eine weitere Aufgabe bestand in der Bereitstellung von Verfahren zur Herstellung dieser geträgerten Katalysatoren, die einfach durchzuführen sind und reproduzierbare Ergebnisse liefern.

- 10 Die vorliegende Erfindung betrifft einen Teilchenverbund aufgebaut aus Trägerteilchen eines mittleren Durchmessers von weniger als 5 μm , die mit einer Schicht aus oxidischem Material mit irregulärer Oberfläche umhüllt sind, auf der Teilchen aus aktivem Material mit einem mittleren Durchmesser von weniger als 1 μm aufgebracht sind.

15

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der oben definierten Teilchenverbunde umfassend die Maßnahmen:

- 20 i) Erzeugen einer Schicht einer silizium-, aluminium-, erdalkali-, und/oder alkali-aufweisenden Vorläufersubstanz enthaltend mindestens einen organischen Rest auf Trägerteilchen eines mittleren Durchmessers von weniger als 5 μm ,
- 25 ii) thermische Zersetzung der Vorläufersubstanz auf den beschichteten Trägerteilchen zur Erzeugung einer die Trägerteilchen umhüllenden Schicht aus oxidischem Material mit irregulärer Oberfläche, und
- iii) Aufbringen von Teilchen aus aktivem Material mit einem mittleren Durchmesser von weniger als 1 μm oder von Vorläufern dieser Teilchen auf die Oberfläche der beschichteten Trägerteilchen, wobei
- 30 iv) im Falle des Aufbringens von Vorläufern von Teilchen aus aktivem Material auf die Oberfläche der beschichteten Trägerteilchen die aktiven Teilchen durch thermische Behandlung des Teilchenverbundes erzeugt werden.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der oben definierten Teilchenverbunde umfassend die Maßnahmen:

- 35 i) Erzeugen einer Schicht einer silizium-, aluminium-, erdalkali- und/oder alkali-aufweisenden Vorläufersubstanz enthaltend

- 5 mindestens einen organischen Rest auf Trägerteilchen eines
mittleren Durchmessers von weniger als 5 μm ,
- v) Aufbringen von Teilchen aus aktivem Material mit einem mittleren
Durchmesser von weniger als 1 μm oder von Vorläufern dieser
Teilchen auf die mit Vorläufersubstanz beschichteten Oberfläche der
10 Trägerteilchen, und
- vi) thermische Zersetzung der Vorläufersubstanz auf den beschichteten
Trägerteilchen zur Erzeugung einer die Trägerteilchen umhüllenden
Schicht aus oxidischem Material mit irregulärer Oberfläche, und
gegebenenfalls zur Erzeugung von Teilchen aus aktivem Material mit
einem mittleren Durchmesser von weniger als 1 μm aus den
Vorläufern dieser Teilchen.

Als Trägerteilchen für die erfindungsgemäßen Teilchenverbunden können
beliebige Materialien eingesetzt werden. Diese können beliebige Gestalt
20 aufweisen, beispielsweise rund, ellipsoid, irregulär oder in Form von Fasern. Es
handelt sich allerdings um feinteilige Teilchen mit einem mittleren Durchmesser
von weniger als 5 μm , vorzugsweise von 0,1 bis 1 μm (bestimmt mittels
Elektronenmikroskopie). Im Falle des Einsatzes von Fasern reicht es aus, wenn
diese in nur einer Dimension einen mittleren Durchmesser (Median) von
25 weniger als 5 μm aufweisen.

Die Trägerteilchen können mittels chemischer oder physikalischer Methoden
aktiviert worden sein, beispielsweise durch thermische, chemische oder
mechanische Behandlungsweisen, wie Temperung im Ofen, Behandlung mit
30 Säuren oder in der Kugelmühle.

Typische Materialien, aus denen die Trägerteilchen bestehen sind Kohlenstoffe
oder Kohlenstoffverbindungen, beispielsweise Ruß, Graphit oder chemisch
modifizierter Graphit; sowie oxidische Materialien, wie Siliziumoxid oder
35 Metalloxide, z.B. Aluminiumoxid; oder andere thermisch und mechanisch
beständige keramische Materialien, wie z.B. Siliziumnitrid, Siliziumcarbid oder

5 Bornitrid; oder Metallcarbonate, wie Calciumcarbonat, oder Metallsulfide oder
-sulfate, wie Calciumsulfat, Bariumsulfat oder Eisensulfid. Auch feinteilige
keramische Massen oder organische polymere Materialien können als
Trägerteilchen eingesetzt werden. Letztere sind so auszuwählen, dass sie die
Temperaturbehandlungen bei der Herstellungen der Teilchenverbunde ohne
10 wesentlichen Abbau oder Zersetzung überstehen.

Als Vorläufersubstanzen zur Erzeugung einer die Trägerteilchen umhüllenden
Schicht aus oxidischem Material mit irregulärer Oberfläche können beliebige
silizium-, aluminium-, erdalkali- oder alkali-aufweisende Verbindungen
15 eingesetzt werden, die mindestens einen organischen Rest, vorzugsweise
einen Alkylrest, der teilweise oder vollständig halogeniert sein kann, enthalten.

Beispiele für Vorläufersubstanzen sind Silane oder Silizium-
Halogenverbindungen, die mindestens einen organischen Rest enthalten, wie
20 aliphatische Reste, einschließlich der ethylenisch ungesättigten aliphatischen
Reste, aromatische Reste und/oder Carboxylreste, oder aluminium-organische
Verbindungen, wie Trialkylaluminium, Dialkylaluminiumhalogenide oder
Alkylaluminiumdihalogenide; oder erdalkali-organische Verbindungen, wie
Dialkylcalcium oder Alkylcalciumchlorid; oder alkali-organische Verbindungen,
25 wie Alkyl lithium, Alkyl natrium oder Alkyl kalium, organische
Sandwichverbindungen (Metallocene) oder Metallcarbonyle.

Aus den Vorläufersubstanzen wird durch gezielte thermische Alterung eine
Schicht aus oxidischen Materialien erzeugt, die sich durch eine starke
30 Zerklüftung der Oberfläche auszeichnet. Dies führt zusätzlich zu einer
gegebenenfalls bereits bestehenden unregelmäßigen Oberfläche der
Trägerteilchen zu einer Vergrößerung der Oberfläche der Teilchen. Dieses
äußert sich in einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche nach der
thermischen Behandlung der mit Vorläufersubstanz beschichteten Trägerteilchen.

5 In der Regel vergrößert sich die spezifische Oberfläche (ermittelt nach der B.E.T. Methode) durch die thermische Behandlung um mindestens 10 %, vorzugsweise um mindestens 25 %. Ohne an theoretische Überlegungen gebunden zu sein wird angenommen, dass durch die Zersetzung der organischen Reste der Vorläufersubstanz(en) in der äußeren Schicht Poren
10 und/oder Senken entstehen, an bzw. in denen die ultrafeinen Teilchen aus aktivem Material sich ansammeln. Infolge der Anordnung dieser Teilchen auf der Oberfläche ist es möglich, deren Gehalt abzusinken und immer noch die gewünschten Effekte, beispielsweise katalytische oder stabilisierende Eigenschaften zu erhalten.

15 Unter „irregulärer Oberfläche“ wird im Rahmen dieser Beschreibung eine Oberfläche verstanden, die von der Gestalt einer idealen Kugeloberfläche oder der idealen Oberfläche einer sonstigen rotationssymmetrischen Form abweicht. Ohne an theoretische Überlegungen gebunden zu sein kann man dieses
20 anhand des folgenden Modells verdeutlichen. Erzeugt man auf einer regulären Kugeloberfläche lauter kleine Halbkugeln mit einem Radius, der deutlich kleiner ist, als der Radius der großen Kugel, so dass eine einem Golfball ähnliche Oberfläche entsteht, so kann man die Oberfläche bei konstantem Radius der Kugel theoretisch auf das mindest 1,8-fache erhöhen.

25 Die erfindungsgemäß erzeugten Oberflächen sind stark zerklüftet, d.h. sie weisen Poren und/oder Senken auf, welche durch die Schwindung der thermisch labilen Vorläufersubstanz (Kalzinierung) entstehen.

30 Als Teilchen aus aktivem Material, die auf der Oberfläche der erfindungsgemäßen Teilchenverbunde adsorbiert oder anderweitig fixiert sind, können Teilchen aus beliebigen Materialien eingesetzt werden. Diese können beliebige Gestalt aufweisen, beispielsweise rund, ellipsoid oder irregulär. Es handelt sich allerdings um feinteilige Teilchen mit einem mittleren Durchmesser
35 von weniger als 1 μm , bestimmt mit Hilfe von Elektronenmikroskopie und der B.E.T. Methode, vorzugsweise von 0,01 bis 0,5 μm . Die Teilchen aus aktivem

5 Material in den erfindungsgemäßen Verbundteilchen sind deutlich kleiner als die jeweiligen Trägerteilchen. Typischerweise beträgt das Verhältnis der mittleren Durchmesser von Teilchen aus aktivem Material zum mittleren Durchmesser des Trägerteilchens weniger als 1 : 10, vorzugsweise 1 : 10 bis 1 : 1000.

10

Es wird angenommen, dass die Teilchen aus aktivem Material in den Poren oder Senken der zerklüfteten Oberfläche eingelagert sind, so dass sie aus der Umgebung des Teilchenverbundes frei zugänglich sind.

15

Als aktive Materialien sind sämtliche Stoffe einsetzbar, mit denen eine gewünschte Eigenschaft eines Substrates beeinflusst werden kann.

20

Typischerweise handelt es sich bei dem aktiven Material um ein Metall, einschließlich der Metalllegierungen, um einen Halbleiter und/oder um Verbindungen dieser Materialien, insbesondere um Chalkogenide, Nitride oder Carbide von Metallen.

25

Bevorzugt werden Metalle oder Halbleiter, insbesondere Magnesium, Kalzium, Barium, Titan, Mangan, Eisen, Kupfer, Zink, Silber, Gold, Platin, Zirkonium, Yttrium, Aluminium, Silizium und Zinn.

Ebenfalls bevorzugt werden Metalloxide, insbesondere Zinkoxid.

30

Besonders bevorzugt werden Teilchenverbunde, bei denen das Trägerteilchen einen mittleren Durchmesser von 0,1 bis 1,0 μm (D_{50}) aufweist und bei denen die Teilchen aus aktivem Material einen mittleren Durchmesser von 1 bis 1.000 nm (D_{50}) aufweisen, mit der Massgabe, dass das Verhältnis des mittleren Durchmessers der Trägerteilchen zum mittleren Durchmesser der Teilchen aus aktivem Material unterhalb von 1 : 0,5, vorzugsweise zwischen 1 : 0,01 bis 1 : 0,1, beträgt.

35

- 5 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Teilchenverbunde kann nach den oben beschriebenen Verfahren erfolgen.

Erfindungsgemäß wird das Trägermaterial mit einer geeigneten thermolabilen Substanz beschichtet. Sodann wird die Schicht aus der thermolabilen Substanz
10 thermisch behandelt, so dass durch Zersetzung dieser thermolabilen Substanz unter Erhalt der Schicht eine Vergrößerung der Oberfläche des beschichteten Trägers erfolgt und sodann werden die ultrafeinen Partikel aus aktivem Material auf die vergrößerte Oberfläche aufgebracht.

15 Anstelle dieser Vorgehensweise kann das Trägermaterial mit einer geeigneten thermolabilen Substanz beschichtet werden und danach werden ultrafeine Partikel oder geeignete Vorläufersubstanzen für ultrafeine Partikel in geeigneter Weise auf die Oberfläche der Beschichtung aufgebracht. Es schließt sich eine thermische Behandlung an, um die thermolabile Substanz unter Erhalt der
20 Schicht zur Vergrößerung der Oberfläche zu zersetzen und um aus den adsorbierten Vorläufersubstanzen die aktive Phase zu erzeugen.

Als Trägermaterialien können die oben beschriebenen Materialien ausgewählt werden. Diese Trägermaterialien müssen in feiner Verteilung vorliegen; d.h. die
25 mittlere Teilchengröße (ermittelt gemäß Raster-Elektronenmikroskopie („REM“)) muss weniger als 5 µm betragen.

Als thermolabile Substanzen können die oben beschriebenen Materialien ausgewählt werden. Trägermaterialien und thermolabile Substanzen sind im
30 Einzelfall so zu wählen, dass die Dimensionen des Trägermaterials bei der erforderlichen Temperatur der thermischen Behandlung sich nicht oder weniger als 5 % verändern.

Die thermolabilen Substanzen werden mittels an sich bekannter Verfahren auf
35 die Oberfläche des Trägermaterials aufgebracht. Beispiele dafür sind das Imprägnieren der Oberfläche des Trägermaterials mit der thermolabilen

- 5 Substanz oder einem Gemisch thermolabiler Substanzen oder das direkte Aufbringen von thermolabilen Substanzen auf dem Trägermaterial durch einfaches Mischen beider Komponenten. Über die Konzentration in der Imprägnierlösung oder Imprägniersuspension bzw. -emulsion kann die Dicke der entstehenden Schicht in bekannter Weise eingestellt werden. Typische
10 Schichtdicken der Schicht aus thermolabiler Substanz auf dem Trägermaterial liegen im Bereich von 10 bis 1000 nm, vorzugsweise 2 bis 100 nm.

Die Bildung der Schicht kann durch Gleichgewichtsadsorption erfolgen. Dabei werden die Trägermaterialien in einer Lösung, Suspension oder Emulsion von
15 thermolabilen Substanzen suspendiert und die Beladung der Trägermaterialien wird über die angebotene Konzentration gesteuert, deren Optimum beispielsweise aus einer Adsorptionsisotherme ermittelt wird.

- Eine weitere Schichtbildungsmethode ist die sogenannte "Incipient Wetness"
20 Methode. Hier wird aus dem Trägermaterial zusammen mit der Lösung, Suspension oder Emulsion der Vorläufersubstanz der aktiven Phase und der thermolabilen Substanz eine pastöse Masse hergestellt. Die Beladung lässt sich über die Menge der in der Lösung, Suspension oder Emulsion enthaltenen thermolabilen Substanz steuern und kann durch mehrfache Wiederholung
25 gegebenenfalls erhöht werden.

- Das beschichtete Trägermaterial wird anschließend an Luft getrocknet. Typische Trocknungszeiten betragen mindestens sechs, vorzugsweise mindestens zwölf Stunden. Die Trocknungstemperatur wird je nach thermischer
30 Beständigkeit der adsorbierten Substanz zwischen 50 und 150°C gewählt.

Die thermolabile Substanz kann auf der Oberfläche des Trägermaterials adsorbiert sein oder auch kovalent mit der Oberfläche verbunden sein, beispielsweise durch Einsatz von Alkylsiliziumhalogenverbindungen.

- 5 Die Aufbringung der thermolabilen Substanz kann vorteilhafterweise durch Imprägnieren des Trägermaterials mit einer Lösung in einem organischen Lösungsmittel oder vorzugsweise in Wasser erfolgen.

10 Die thermische Behandlung erfolgt üblicherweise an Luft oder unter einer künstlichen sauerstoffhaltigen Atmosphäre. Die Behandlungsdauer ist ausreichend lang zu wählen, um aus den adsorbierten thermolabilen Substanzen die vergrößerte Oberfläche Phase zu erzeugen. Typische Behandlungsdauern betragen mehr als sechs, vorzugsweise mehr als zwölf Stunden, insbesondere zwölf bis vierundzwanzig Stunden. Die Auswahl der
15 Temperaturen richtet sich nach der Art des thermolabilen Materials und der eingesetzten Atmosphäre. Die Temperatur ist so zu wählen, dass durch die Behandlung eine zumindest teilweise Zersetzung der thermolabilen Substanz erfolgt. In der Regel werden dabei die organischen Reste zersetzt und es bilden sich Hohlräume und Zerklüftungen der Oberfläche der Schicht aus
20 thermolabilem Material aus. Gleichzeitig erfolgt eine Oxidation des Materials dieser Schicht. Die Schicht ändert sich somit bleibt aber als Schicht erhalten. Typische Behandlungstemperaturen bewegen sich im Bereich von 150 bis 500°C.

- 25 Der Fortschritt der Vergrößerung der Oberfläche lässt sich durch Bestimmen der spezifischen Oberfläche des beschichteten Trägermaterials durch an sich bekannte Verfahren verfolgen. Ein Beispiel für ein solches Verfahren ist die Bestimmung nach B.E.T. (Journ. Americ. Chem. Soc., Vol. 60, 309, Feb. 1938).

30 Überraschenderweise erfolgt durch die thermische Behandlung keine Verringerung der Oberfläche sondern eine Vergrößerung. Es wird angenommen, dass der durch die thermische Behandlung hervorgerufene Effekt der Vergleichmäßigung der Teilchenoberfläche durch die teilweise Zersetzung der thermolabilen Substanz überkompensiert wird.

5 Nach der thermischen Behandlung der Schicht aus thermolabiler Substanz
oder alternativ nach dem Aufbringen dieser Schicht auf das Trägermaterial und
vor der thermischen Behandlung der Schicht aus thermolabilem Material wird
das beschichtete Trägermaterial mit ultrafeinen Partikeln und/oder
Vorläufersubstanzen für ultrafeine Partikel behandelt. Diese setzen sich auf der
10 Oberfläche der Schicht aus thermolabiler Substanz oder aus der bereits
thermisch behandelten Schicht fest.

15 Als aktive Materialien können die oben beschriebenen Substanzen oder deren
Vorläufer ausgewählt werden. Trägermaterialien, thermolabile Substanzen und
aktive Materialien bzw. deren Vorläufer sind im Einzelfall so zu wählen, dass
die Dimensionen des Trägermaterials und des aktiven Materials bei der
erforderlichen Temperatur der thermischen Behandlung sich nicht oder weniger
als 5 % verändern und dass die thermolabile Substanz und der Vorläufer des
20 aktiven Materials sich bei der Temperatur der thermischen Behandlung
verändern. Dabei kann die aktive Phase entweder gleichzeitig mit der
Zersetzung der thermolabilen Substanz oder nach deren Zersetzung erzeugt
werden.

25 Die Aufbringung der aktiven Materialien bzw. deren Vorläufer auf die
Oberfläche des beschichteten Trägermaterials kann ebenfalls durch an sich
bekannte Verfahren erfolgen. Beispiele dafür sind die bereits bei der
Beschreibung des Aufbringens der thermolabilen Substanz auf die Oberfläche
des Trägermaterials beschriebenen Verfahren, also direktes Aufbringen oder
Imprägnieren.

30

Auch hier kann das Imprägnieren durch Aufbringen aus Lösung, Suspension
oder Emulsion erfolgen oder durch die „Incipient Wettness“ Methode.

35 Beispiele für Imprägnierungslösungen enthaltend Vorläufer von Teilchen aus
aktiven Materialien sind 0,1-molare bis gesättigte Metallsalzlösungen,
beispielsweise Zink-, Magnesium-, Titan-, Calcium-, Eisen- und/oder

5 Bariumsalzlösungen, wobei als Salze vorzugsweise Hydroxide, Carbonate, Carbonsäuresalze, Chloride, Sulfate, Acetylacetone und/oder Nitrate zum Einsatz kommen. Der pH-Wert der Imprägnierungslösung wird dabei so an das jeweils eingesetzte beschichtete Trägerteilchen angepasst, dass die Adsorption der Vorläufersubstanz auf dem beschichteten Trägerteilchen optimiert wird.

10

Über die Konzentration in der Imprägnierlösung oder Imprägniersuspension bzw. -emulsion kann die Menge an aufgebrachtem Material eingestellt werden. In diesem Fall wird üblicherweise weniger Material aufgebracht als im Falle der thermolabilen Substanz. Die Ausbildung einer Schicht von aktivem Material ist nicht erforderlich, da sich die ultrafeinen Partikel aus aktivem Material in den Unregelmäßigkeiten der Oberfläche des beschichteten Trägermaterials ablagern sollen.

15 Die Menge an aktivem Material wird typischerweise so gewählt, dass sich Teilchenverbunde mit einer Beladung von 1 bis 50 Gew. % an aktivem Material ergeben.

20 Das aktive Material kann bereits in der gewünschten Teilchenform und -verteilung auf die Oberfläche der Schicht aus thermolabilem Material oder auf die bereits thermisch behandelte Oberfläche des beschichteten Trägermaterials aufgebracht werden oder die ultrafeinen Teilchen aus aktivem Material können auf dieser Oberfläche durch thermische Behandlung erzeugt werden.

25 Dabei sind Behandlungsdauern, Zusammensetzung der ~~Behandlungsatmosphäre~~ und Behandlungstemperaturen so zu wählen, dass sich aus dem entsprechenden Vorläufer das gewünschte aktive Material ergibt. Die adsorbierten Moleküle beginnen bei hinreichend hohen Temperaturen auf der Oberfläche mobil zu werden und zu agglomerieren. Auf diese Weise entstehen immer größer werdende Cluster, die schließlich in ultrafeinen Partikeln münden.

30

35

5 Das mit aktivem Material und/oder mit dessen Vorläufer behandelte beschichtete Trägermaterial wird anschließend an Luft getrocknet. Typische Trocknungszeiten betragen mindestens sechs, vorzugsweise mindestens zwölf Stunden. Die Trocknungstemperatur wird je nach thermischer Beständigkeit der adsorbierten Substanzen zwischen 50 und 150°C gewählt.

10

Die ultrafeinen Partikel aus aktivem Material sind üblicherweise auf der Oberfläche des beschichteten Trägermaterials adsorbiert und zwar je nach Natur und pH des Trägers sowie der ultrafeinen Partikel über van der Waals-Wechselwirkung (Physisorption), über ionische Wechselwirkung (Coulomb-Wechselwirkung), vorzugsweise über kovalente Bindungen (Chemisorption).

15

Die Vorläufersubstanzen für ultrafeine Partikel aus aktivem Material sind üblicherweise ebenfalls auf der Oberfläche des beschichteten Trägermaterials adsorbiert. Durch thermische Behandlung entstehen aus diesen Vorläufern die gewünschten ultrafeinen Partikel aus aktivem Material. Es wird angenommen, dass sich dabei Cluster aus aktivem Material bilden, wie dies bereits weiter oben beschrieben wurde. Die Belegung der Oberfläche des beschichteten Trägermaterials mit aktivem Material lässt sich durch den Grad der Beladung mit aktiver Phase steuern.

20

25

Die thermische Behandlung erfolgt wie bei der Zersetzung der thermolabilen Substanz bereits beschrieben üblicherweise an Luft oder unter einer künstlichen sauerstoffhaltigen Atmosphäre. Die Behandlungsdauer ist ausreichend lang zu wählen, um aus den adsorbierten Vorläufern aktiver Substanzen ultrafeiner Partikel aus dem gewünschten Material zu erzeugen.

30

Wenn es sich bei der adsorbierten Substanz um einen Vorläufer handelt, der noch in die aktive Phase umgewandelt werden muss, wird das Material bei der Zersetzungstemperatur des Vorläufers gegebenenfalls unter einer entsprechenden Gasatmosphäre, thermisch behandelt. Die Optimierung der Reaktionsbedingungen wird vom Fachmann anhand von Routineüberlegungen

35

- 5 durchgeführt, wobei Ergebnisse aus der thermischen Analyse, vorzugsweise Kalorimetrie und Thermogravimetrie, herangezogen werden.

10 Typische Behandlungsdauern betragen mehr als sechs, vorzugsweise mehr als zwölf Stunden, insbesondere zwölf bis vierundzwanzig Stunden. Die Auswahl der Temperaturen richtet sich nach der Art der Vorläufersubstanz und der eingesetzten Atmosphäre. Die Temperatur ist so zu wählen, dass durch die Behandlung eine Ausbildung von ultrafeinen Partikeln aus aktiver Substanz erfolgt. Die thermische Behandlung kann zusammen mit dem Schritt der zumindest teilweise Zersetzung der thermolabilen Substanz erfolgen oder auch getrennt, d.h. nach der Zersetzung der thermolabilen Substanz. Typische
15 Behandlungstemperaturen bewegen sich im Bereich von 200 bis 500°C.

20 Der Größenbereich der aus Vorläufersubstanzen erzeugten Partikel aus aktivem Material lässt sich über die auf der Oberfläche der beschichteten Trägerteilchen aufgebrachte Menge an Vorläufersubstanz steuern. Weitere Verfahrensparameter sind die im Einzelfall gewählte Temperatur sowie gegebenenfalls die Zusammensetzung der bei der Behandlung vorhandenen Atmosphäre, z.B. deren Sauerstoffkonzentration und/oder deren Gehalt an Wasserdampf.

25

30 Durch die erfindungsgemäßen Verfahren werden Partikel im Größenbereich von 1 nm bis zu 1 µm aufgebracht bzw. auf der Oberfläche erzeugt. Die Partikel sind an der Oberfläche adsorbiert und durch die Unregelmäßigkeiten der Oberfläche fest mit dem darunter liegenden Träger verankert. Durch diese feste Fixierung können die Teilchen aus aktivem Material nicht agglomerieren, so dass ihre Oberfläche fast zu 100 % zugänglich ist. Dadurch lässt sich der nicht zugängliche Volumenanteil, der sich bei herkömmlichen geträgerten Materialien im Inneren der Partikel befindet, im Sinne einer nachhaltigen Entwicklung auf ein Minimum reduzieren.

35

- 5 Solchermaßen erzeugte Materialien mit einer typischen Beladung von 1 bis 50 Gew. % der aktiven Phase können aufgrund ihrer außerordentlich feinen Verteilung der aktiven Phase herab bis zu Durchmessern von 1 nm den Gehalt bzw. Verbrauch an aktivem Material außerordentlich reduzieren.
- 10 Derartige geträgerten Teilchen können als heterogene Katalysatoren eingesetzt werden. Hier ist aufgrund der erhöhten Oberfläche der aktiven Phase eine erhöhte Katalysator-aktivität zu erwarten, welche sich in Vergleich mit Katalysatoren herkömmlicher Struktur in einem – bezogen auf eine feste Katalysatormenge - gesteigerten Umsatz bemerkbar macht.

15 Ferner lässt sich der Schwermetallgehalt in Polymeren, insbesondere in Elastomeren, um bis zum Faktor zehn reduzieren, das Alterungsverhalten auch unter Temperatureinfluss lässt sich drastisch verbessern und es lässt sich ein mechanisches Wertebild erzielen, das auch mit deutlich erhöhtem Füllgrad klassischer Additive nicht erreicht wird und ohne eine entsprechende Aktivierung des Trägers mit einer thermolabilen Substanz nicht möglich ist.

20

Der Einsatz ultrafeiner funktionaler Füllstoffe in Polymeren ist primär wünschenswert aus Sicht des Umweltschutzes aber auch im Sinne der Materialersparnis und damit einer nachhaltigen Entwicklung sowie im Sinne homogenerer Materialien. Weiterhin lassen sich mit ultrafeinen Additiven Effekte erzielen, die mit klassischen Additiven nicht zugänglich sind, weil man dort für die mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Konzentration in eine Sättigung hineinläuft, was für ultrafeine Additive nicht zutrifft.

25

30

Außerdem ist die Größenabhängigkeit bestimmter Effekte nicht nur quantitativer sondern auch qualitativer Natur, ein Effekt, der aus der heterogenen Katalyse mit dem Begriff "Struktursensitivität" bekannt ist. So können ultrafeine Additive in polymeren Matrices ihr volles Potential meistens nicht entfalten, weil sie bereits als Agglomerate vorliegen oder beim Mischungsprozess agglomerieren. Die Lösungsansatz zur Umgehung dieser

35

5 Problematik besteht darin, das Prinzip der Herstellung heterogener Katalysatoren auf Füllstoffe für Polymere zu übertragen. Die ultrafeinen Partikel werden nicht im Mischungsprozess appliziert, sondern auf größere, ohnehin im Polymer enthaltenen Füllstoffe aufgebracht.

10 Die Erfindung betrifft auch die Verwendung der Teilchenverbunde als Füllstoffe für Polymere oder als Katalysatoren, insbesondere für vernetzbare Polymere sowie als Stabilisatoren in Polymeren.

15 In den Figuren 1 und 2 wird die Erfindung näher erläutert. Eine Begrenzung ist dadurch nicht beabsichtigt.

Figur 1 zeigt das Prinzip der vorliegenden Erfindung im Vergleich zu vorbekannten Lösungen.

20 Figur 2 zeigt ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Teilchenverbunde.

In Figur 1 ist auf der linken Seite der klassische Ansatz gezeigt, während auf der rechten Seite der erfindungsgemäße Ansatz dargestellt ist.

25

Aus der linken Seite von Figur 1 wird ersichtlich, dass die im klassischen Ansatz eingesetzten Teilchen, wie Füllstoffteilchen (1) und Teilchen aus aktiver Phase (2) ein nicht unbeträchtliches chemisch unwirksames Totvolumen besitzen. Dieses kann durch Fixierung von ultrafeinen Teilchen aus aktivem Material (4) auf einem Trägerteilchen (3) wesentlich reduziert werden.

30 Solchermaßen hergestellte Füllstoffe führen in Polymeren bereits zu sehr guten mechanischen Werten, auch nach einer Hitzealterung gemäß DIN 53 508. Die thermische Behandlung reduziert jedoch zwangsläufig die spezifische Oberfläche des Trägers.

35

5 Um dies zu verhindern und über eine erhöhte spezifische Oberfläche des Füllstoffs eine außergewöhnliche Stabilität von Polymeren gegenüber der Hitzealterung zu erzielen, muss das Trägermaterial nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit einer thermolabilen Substanz versehen werden (auf der rechten Seite von Fig. 1 nicht dargestellt). Bei der thermischen
10 Behandlung entsteht dann eine zerklüftete bzw. fraktale Oberfläche, d.h. die spezifische Oberfläche und damit die Aktivität des Füllstoffs wird nochmals erhöht. So kann eine Beständigkeit in der Hitzealterung erreicht werden, die sich nochmals signifikant von der eines geträgerten, aber nicht oberflächenmodifizierten Systems unterscheidet.

15 In Figur 2 ist eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens skizziert. Ein Trägerteilchen (3) wird mit einer thermolabilen Vorläufersubstanz kombiniert. Auf der Oberfläche des Trägerteilchens (3) bildet sich eine Schicht (5) aus der thermolabilen Vorläufersubstanz aus. Durch thermische
20 Behandlung des beschichteten Trägerteilchens entsteht eine oberflächlich stark zerklüftete Schicht (6) durch zumindest teilweise Zersetzung der Vorläufersubstanz. Diese wird mit ultrafeinen Teilchen aus aktivem Material (3) imprägniert und es entsteht dadurch der erfindungsgemäße Teilchenverbund.

25 Das nachfolgende Beispiel erläutert die Erfindung ohne diese zu begrenzen.

Beispiel 1 und Referenzbeispiel

30 Zunächst wurde eine Kieselsäure mit einem hydrolysierten Trimethoxysilan imprägniert und dieses damit kovalent an die Oberfläche der Kieselsäure gebunden. Dann wurde eine 0,9-molare Zinkacetat-Lösung mit Essigsäure auf pH 4 eingestellt und nach dem „incipient-wetness“ Verfahren auf die imprägnierte Kieselsäure aufgebracht, so dass sich rechnerisch eine ZnO
35 Beladung von 28 % ergab („erfindungsgemäße Probe“). Die so erhaltene Paste wurde für mindestens 8 Stunden bei 100 °C getrocknet, anschließend an Luft bei 200°C für 12 Stunden und bei 250°C für 2 Stunden kalziniert.

5

Parallel dazu wurde dieselbe Kieselsäure ohne vorher ein thermolabiles Silan aufzubringen, analog mit Zinkacetat imprägniert und thermisch behandelt (Referenzprobe)

10

Aus der erfindungsgemäßen Probe wurde ein Teilchenverbund aus Kieselsäure-Trägermaterial mit stark zerklüfteter Oberfläche erhalten, auf der Zinkoxid-Teilchen abgelagert waren. Die Kieselsäureteilchen waren etwa 1 µm groß und die Zinkoxid-Teilchen wiesen Durchmesser von etwa 50 nm auf.

15

Bei der erfindungsgemäßen Probe betrug die spezifische Oberfläche 120 m²/g, bei der Referenzprobe 105 m²/g, d.h. die erfindungsgemäße Probe wies eine um fast 15 % höhere spezifische Oberfläche auf und dies bei einer wesentlichen gleicher Partikelgröße. Dies ließ sich auch in elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen; die erfindungsgemäße Probe

20

besaß eine rauere Oberfläche.

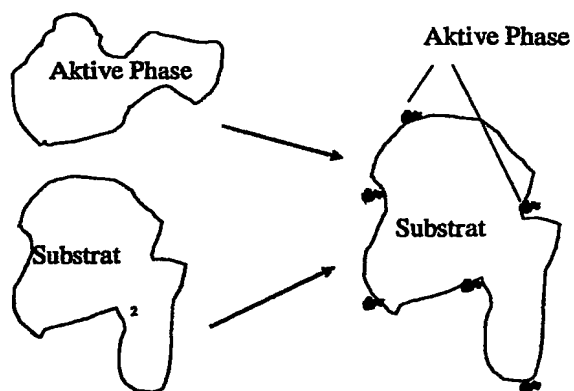
Anwendungsbeispiel 1

25

In einer Naturkautschuk-Elastomermischung, die 10 Teile herkömmliches ZnO enthielt, wurden 5 Teile dieses ZnO herausgenommen und dafür einmal 5 Teile der erfindungsgemäßen Probe nach Beispiel 1 sowie einmal 5 Teile der Referenzprobe hinzugegeben und der Elastomer-Compound im Innenmischer hergestellt, so dass sich der Netto ZnO-Gehalt von 10 auf 7,5 Teile, also um 25 % reduzierte.

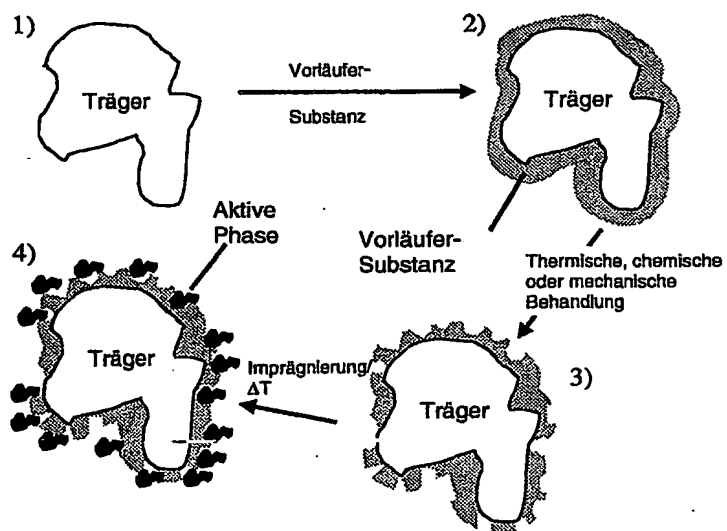
30

Mit dem gleichen Material ließen mit auf ¼ bis 1/10 reduzierten Nettogehalten an ZnO die im wesentlichen gleichen mechanischen Werte, wie Härte, Rückprall, Zugfestigkeit, Reißdehnung und Druckverformungsrest, realisieren.



5

Fig. 1



10 Fig. 2

Patentansprüche

1. Teilchenverbund aufgebaut aus Trägerteilchen eines mittleren Durchmessers von weniger als 5 μm , die mit einer Schicht aus oxidischem Material mit irregulärer Oberfläche umhüllt sind, auf der Teilchen aus aktivem Material mit einem mittleren Durchmesser von weniger als 1 μm aufgebracht sind.
2. Teilchenverbund nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Trägerteilchen um Kohlenstoff, vorzugsweise um Thermalruße oder Flammruße, oder um oxidische Träger, vorzugsweise um gefällte und/oder pyrogene Kieselsäuren, handelt.
3. Teilchenverbund nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht aus oxidischem Material Silizium-, Aluminium-, Erdalkali-, Alkalioxide oder Kombinationen davon enthält, die durch thermische Zersetzung von silizium-, aluminium-, erdalkali-, alkali-aufweisenden Vorläufern enthaltend mindestens einen organischen Rest abgeleitet sind.
4. Teilchenverbund nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Vorläufer enthaltend mindestens einen organischen Rest eine siliziumorganische Verbindung, insbesondere ein Alkylsilan, ein Fluoralkylsilan und/oder ein Alkylsiliziumchlorid ist.
5. Teilchenverbund nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem aktiven Material um ein Metall, eine Metalllegierung, einen Halbleiter und/oder deren Verbindungen, insbesondere um Chalkogenide, Nitride oder Carbide von Metallen handelt.
6. Teilchenverbund nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalle oder Halbleiter ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus

- 5 Magnesium, Kalzium, Barium, Titan, Mangan, Eisen, Kupfer, Zink, Silber,
Gold, Platin, Zirkonium, Yttrium, Aluminium, Silizium und Zinn.
7. Teilchenverbund nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich
bei dem Chalkogenid um ein Oxid handelt, vorzugsweise um Zinkoxid.
- 10
8. Teilchenverbund nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das
Trägerteilchen einen mittleren Durchmesser von 0,1 bis 1,0 μm (D_{50})
aufweist und dass die Teilchen aus aktivem Material einen mittleren
Durchmesser von 1 bis 1.000 nm (D_{50}) aufweisen und dass das Verhältnis
des mittleren Durchmessers der Trägerteilchen zum mittleren
Durchmesser der Teilchen aus aktivem Material unterhalb von 1 : 0,5,
vorzugsweise zwischen 1 : 0,01 bis 1 : 0,1, beträgt.
- 15
9. Verfahren zur Herstellung von Teilchenverbunden nach Anspruch 1
umfassend die Maßnahmen:
- 20
- i) Erzeugen einer Schicht einer silizium-, aluminium-, erdalkali-,
und/oder alkali-aufweisenden Vorläufersubstanz enthaltend
mindestens einen organischen Rest auf Trägerteilchen eines
mittleren Durchmessers von weniger als 5 μm ,
- 25
- ii) thermische Zersetzung der Vorläufersubstanz auf den beschichteten
Trägerteilchen zur Erzeugung einer die Trägerteilchen umhüllenden
Schicht aus oxidischem Material mit irregulärer Oberfläche, und
- iii) Aufbringen von Teilchen aus aktivem Material mit einem mittleren
Durchmesser von weniger als 1 μm oder von Vorläufern dieser
Teilchen auf die Oberfläche der beschichteten Trägerteilchen, wobei
- 30
- iv) im Falle des Aufbringens von Vorläufern von Teilchen aus aktivem
Material auf die Oberfläche der beschichteten Trägerteilchen die
aktiven Teilchen durch thermische Behandlung des
Teilchenverbundes erzeugt werden.
- 35

- 5 10. Verfahren zur Herstellung von Teilchenverbunden nach Anspruch 1
umfassend die Maßnahmen:
- 10 i) Erzeugen einer Schicht einer silizium-, aluminium-, erdalkali-
und/oder alkali-aufweisenden Vorläufersubstanz enthaltend
mindestens einen organischen Rest auf Trägerteilchen eines
mittleren Durchmessers von weniger als 5 μm ,
 - v) Aufbringen von Teilchen aus aktivem Material mit einem mittleren
Durchmesser von weniger als 1 μm oder von Vorläufern dieser
Teilchen auf die mit Vorläufersubstanz beschichteten Oberfläche der
Trägerteilchen, und
 - 15 vi) thermische Zersetzung der Vorläufersubstanz auf den beschichteten
Trägerteilchen zur Erzeugung einer die Trägerteilchen umhüllenden
Schicht aus oxidischem Material mit irregulärer Oberfläche, und
gegebenenfalls zur Erzeugung von Teilchen aus aktivem Material mit
einem mittleren Durchmesser von weniger als 1 μm aus den
20 Vorläufern dieser Teilchen.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet,
dass das Imprägnieren in Schritt i) durch Kontakt der Trägerteilchen mit
einer Lösung oder Dispersion enthaltend die Vorläufersubstanz erfolgt.
- 25 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet,
dass das Imprägnieren in Schritt i) durch Anteigen der Trägerteilchen mit
einer die Vorläufersubstanz enthaltenden Lösung oder Dispersion erfolgt.
- 30 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet,
dass die Temperaturen und die Behandlungsdauer bei der thermische
Zersetzung in Schritt ii) oder vi) so gewählt werden, dass die durch die
B.E.T Methode ermittelte Oberfläche des umhüllten Trägerteilchens
mindestens nach der thermischen Behandlung um mindestens 10 %,
35 vorzugsweise mindestens 25 %, zugenommen hat.

- 5 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufbringen der aktiven Teilchen oder deren Vorläufer auf die Oberfläche in Schritt iii) oder in Schritt v) durch Kontakt der beschichteten Trägerteilchen mit einer Lösung oder Dispersion enthaltend die aktiven Teilchen oder deren Vorläufersubstanz erfolgt.

10

15. Verwendung des Teilchenverbunds nach Anspruch 1 als Füllstoff und/oder als Stabilisator in Polymeren.

16. Verwendung des Teilchenverbunds nach Anspruch 1 als Katalysator für chemische Reaktionen.

15

17. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymere ein Elastomer ist und dass das aktive Material Zinkoxid ist.

Zusammenfassung

10 Beschrieben wird ein Teilchenverbund aufgebaut aus Trägerteilchen eines mittleren Durchmessers von weniger als 5 μm , die mit einer Schicht aus oxidischem Material mit irregulärer Oberfläche umhüllt ist, auf der Teilchen aus aktivem Material mit einem mittleren Durchmesser von weniger als 1 μm aufgebracht sind.

15 Der Teilchenverbund lässt sich als Füllstoff in Polymeren einsetzen und gestattet die Absenkung des Gehalts an aktivem Material bei vergleichbaren Eigenschaften oder eine Verbesserung der Eigenschaften von gefüllten Materialien, beispielsweise der Alterungsbeständigkeit von Elastomeren.